

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-507687

(43) 公表日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 9 K 3/18

1 0 2

C 0 9 K 3/18

1 0 2

C 0 4 B 41/48

C 0 4 B 41/48

41/63

41/63

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

Z

133/00

133/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-503050  
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 5月3日  
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 12月15日  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 0 6 3 1 3  
 (87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 0 2 3 0  
 (87) 国際公開日 平成9年(1997) 1月3日  
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 4 9 1 , 2 3 2  
 (32) 優先日 1995年6月16日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)  
 (81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,  
 D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I T , L  
 U , M C , N L , P T , S E ) , C A , J P

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニユフ  
 アクチャリング カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
 セントポール, ポスト オフィス ボック  
 ス 33427 スリーエム センター  
 (72) 発明者 ライナー, ジェフリー, ジー.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
 セントポール, ポスト オフィス ボック  
 ス 33427  
 (72) 発明者 サブ, バトリシア, エム.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
 セントポール, ポスト オフィス ボック  
 ス 33427  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 撥水発油メーソンリー処理剤

## (57) 【要約】

本発明は、水および油ベースのしみをはじく多孔性基材を処理するのに有用な水溶性および貯蔵安定性水性フルオロケミカルポリマー処理剤を提供する。処理剤は、骨格に炭素原子のみを含有し、該骨格から懸垂した (a) フルオロ脂肪族基、(b) カルボキシルー含有基、(c) オキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基および任意で (d) シリル基の各基を複数有する水溶性フルオロケミカルポリマーを含む。通常、処理剤ポリマー類は、以下の各モノマー類を1種またはそれ以上、および好ましくは複数から誘導された内部重合単位を有している。(a) 二価の有機結合基により下記化合物残基に結合したフルオロ脂肪族部分を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートまたはメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、(b) アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシアルキルアクリレートおよびカルボキシアルキルメタクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、および (c) 酸素、硫黄または窒素原子により下記化合物残基に結合したオキシア

ルキレンまたはポリオキシアルキレン基を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートまたはメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー。好ましくは、このポリマーは、二価有機基から下記モノマー残基に結合したアルコキシシラン部分を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートおよびメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー類から誘導された内部重合単位をさらに含む。他の態様において、本発明は、ポリマー処理剤を含む貯蔵安定性水溶液または分散液、そして上述のポリマー生成物を用いて水および油ベースのしみをはじくために多孔質基材を処理する方法を提供する。本発明の水溶性ポリマー処理剤および貯蔵安定性水溶液は、水溶液中で多孔質基材に塗布することができるため、環境に有害な助溶剤の必要性を排除するものである。メーソンリーおよびその他けい質材料に塗布すると特に、これらのポリマー処理剤は、基材と反応可能で、基材上に塗布されて、水と油の両方をはじき、汚れを防ぎ、基材表面から簡単に洗い流すことのできない

## 【特許請求の範囲】

1. (a) 二価の有機結合基により化合物残基に結合したフルオロ脂肪族部分を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートまたはメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、

(b) アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシアルキルアクリレートおよびカルボキシアルキルメタクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、および

(c) 酸素、硫黄または窒素原子により化合物残基に結合したオキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートまたはメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー

のうち1種またはそれ以上、好ましくは複数から誘導される内部重合単位を有するポリマーを含む水溶性かつ貯蔵安定性水性フルオロケミカルポリマー処理剤

。

2. (a) 二価の有機結合基により化合物残基に結合したフルオロ脂肪族部分を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートまたはメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、

(b) アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシアルキルアクリレートおよびカルボキシアルキルメタクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、

(c) 酸素、硫黄または窒素原子により化合物残基に結合したオキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアク

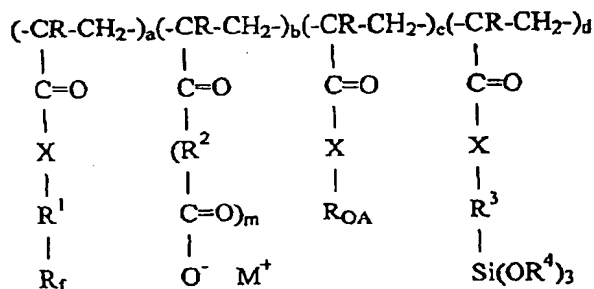
リレートまたはメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、および

(d) 二価有機基により化合物残基に結合したアルコキシシラン部分を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオア

クリレートおよびメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマ  
ー

のうち 1 種またはそれ以上、好ましくは複数から誘導される内部重合単位を有するポリマーを含む水溶性かつ貯蔵安定性フルオロケミカルポリマー処理剤。

3. 以下の式：



式中、

R は、水素または炭素原子 1 ～ 4 個の脂肪族基であり、

R<sub>f</sub> は、炭素原子 3 ～ 20 個の長さの過フッ化炭素鎖を有するフルオロ脂肪族基であり、

R<sup>1</sup> は、有機二価結合基であり、

X は、酸素、窒素または硫黄から独立に選択され、

R<sup>2</sup> は、短鎖アルキレン基であり、

m は 0 または 1 であり、

M<sup>+</sup> は一価または多価カチオンであり、

R<sub>OA</sub> は、オキシアルキレンーまたはポリオキシアルキレンー含有基であり、

R<sup>3</sup> は有機二価結合基であり、

R<sup>4</sup> は水素、またはメチル、エチルまたはブチル基であり、そして

a、b、c および d は ≥ 1 である、

を含む水溶性フルオロケミカルポリマー。

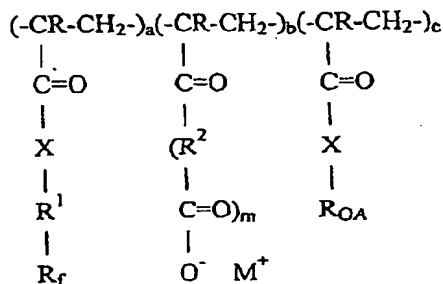
4. R<sup>1</sup> は、 $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^5)\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)\text{C}_y\text{H}_{2y}-$  または  $\text{C}_y\text{H}_{2y}\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)\text{C}_y\text{H}_{2y}-$  から成る群から選択され、式中、R<sup>5</sup> は水素、またはメチル、エチル、プロピルまたはブチル基であり、および y

は1～6の間で独立に選ばれ、

$R_{0A}$ は、式 $-(C_2H_4O)_p(C_3H_6O)_q(C_4H_8O)_rR^6$ のオキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基であり、式中、 $R^6$ は水素または炭素原子1～4個のアルキル基、またはアリール基であり、 $p$ 、 $q$ または $r$ はゼロと成り得るが、 $p+q+r$ の合計が1より大きいか1に等しい数でなければならない、そして

$R^3$ はメチル、エチル、プロピルまたはブチル基である請求項3記載の組成物

5. 以下の式：



式中、

$R$ は、水素または炭素原子1～4個の脂肪族基であり、

$R_f$ は、炭素原子3～20個の長さの過フッ化炭素鎖を有するフルオロ脂肪族基であり、

$R^1$ は、有機二価結合基であり、

$X$ は、酸素、窒素または硫黄から独立に選択され、

$R^2$ は、短鎖アルキレン基であり、

$m$ は0または1であり、

$M^+$ は一価または多価カチオンであり、

$R_{0A}$ は、オキシアルキレンーまたはポリオキシアルキレンー含有基であり、そして

$a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ は $\geq 1$ である、

を含む水溶性フルオロケミカルポリマー。

6.  $R^1$ は、 $-C_yH_{2y}-$ 、 $-CON(R^5)C_yH_{2y}-$ 、 $-SO_2N(R^5)C_y$

$H_{2y}$ —または $C_yH_{2y}SO_2N(R^5)C_yH_{2y}$ —から成る群から選択され、式中、 $R^5$ は水素、またはメチル、エチル、プロピルまたはブチル基であり、および $y$ は1～6の間で独立に選ばれ、

$R_{0A}$ は、式— $(C_2H_4O)_p(C_3H_6O)_q(C_4H_8O)_rR^6$ のオキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基であり、式中、 $R^6$ は水素または炭素原子1～4個のアルキルまたはアリール基であり、そして $p$ 、 $q$ または $r$ はゼロと成り得るが、 $p+q+r$ の合計が1より大きいか1に等しい数でなければならない請求項5記載の組成物。

7. 前記ポリマーが、約3500～約30,000の数平均分子量と1.5より大きな分子量分布を有する請求項1ないし6いずれか一記載の組成物。

8. 請求項1ないし7いずれか一記載の組成物を含む貯蔵安定性水溶液。

9. 請求項1ないし7いずれか一記載の組成物を基材に塗布して、前記組成物を物品の表面に浸透させて、前記組成物を前記基材表面で硬化させる工程を含む水および油ベースのしみに対する發性を多孔質基材に与える方法。

10. 請求項1ないし7いずれか一記載の組成物で処理した多孔質基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 撥水発油メーソンリー処理剤

## 技術分野

本発明は、水溶性、防汚および撥水発油フルオロケミカルポリマー類に関する。特に、本発明は、防汚および水および油ベースのしみをはじくための、水溶性フルオロケミカルポリマー類による、メーソンリーおよびその他多孔質基材の処理に関する。

## 背景技術

メーソンリーは、ビルディング、道路、駐車灯、車道、車庫の床、暖炉、暖炉の炉床およびカウンタートップの建造に広く用いられている。メーソンリーとは、コンクリート、アスファルト、煉瓦、タイル、石、グラウトおよび類似の基材のような建築材を記述するのに一般に使われる用語である。保護をしないと、メーソンリー表面は、水および油ベースのしみにさらしておくとすぐに退色して、水の浸透および外気にさらされることにより引き起こされるスポーリングや風化によって次第に劣化する。機械油、ブレーキオイル、トランスミッション液、調理油、コーヒーおよびワインを含む普通の家庭用液体が、中でも最も退色させるしみである。

メーソンリーおよびその他多孔質表面を防水にするか、撥水性にするかして、表面に水および水ベースの液体に対する抵抗性を与える。防水表面は、液体の水と水蒸気の両方に対して完全に不浸透性である。撥水性表面は、水をはじくが、水蒸気は実質的に透過する。例えば、Mason Hayek 著「防水と撥水／発油 (Waterproofing and Water/Oil Repellency)」(24 Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology 460-62(3d ed.19xx)) には、これらの影響の概要が記載

されている。

表面の防水は、一般に、塩化ビニル、塩化ポリビニル、ポリエチレンまたはブチルゴムのような膜の塗布により、またはタール、アスファルト、塗料、ポリウレタン、エポキシまたはしっくいのようなシール材を塗布することにより成され

る。これらの防水剤は、水および水ベースの液体による浸透に対して優れた抵抗性を提供することができるが、コーティングした表面の外観を損ねたり、表面の色を変えて光沢を残すことが多い。防水処理は、処理表面の湿気もトラップして、スポーリングを促進する。

これに対し、撥水は、処理剤を塗布しても多孔質メーソンリー表面の外観は変化せず、撥水表面は水蒸気に浸透するため、メーソンリー内で湿気をトラップせず、スポーリングの影響を減じる可能性がある。商業的に用いられている撥水処理剤には、金属ステアリン酸塩類、油類、ワックス類、アクリレート類（ポリマー類とモノマー類の両方）、シリコン類（溶剤ベースおよびエマルジョン）、シリコン酸塩類、シラン類および、最近ではフルオロケミカル薬品類が含まれる。これらの組成物には、通常、メーソンリー表面に共有結合またはイオン結合するための長鎖アルキル基またはポリジメチルシロキサンのような疎水性基およびシリルまたはカルボキシルのような官能基が含まれており、これらには通常、高濃度のケイ素、カルシウムおよびアルミニウム原子が含まれている。これらの組成物から作成される処理剤は、通常、揮発性有機溶媒の誘導体である。これらの有機溶媒は、これらに関連する環境および健康上の悪影響のため望ましくない。

環境上の問題から、数多くの水分散性および水乳化性メーソンリー処理剤の開発がなされている。例えば、米国特許第4, 648, 904号（De Pasqualeら）には、 $C_1-C_{20}$ 炭化水素化またはハロゲン化炭化水素シランと親油性-親水性バランス（HLB）値が4～15

の非イオン性乳化剤とから実質的になる多孔性セラミック基材撥水剤を得るのに有用な貯蔵安定性水性エマルジョンが記載されている。また、米国特許第4, 517, 375号（Schmidt）には、加水分解性アルキルトリアルコキシシラン類から調製された水溶性含浸溶液が開示されている。溶剤ベースの処理剤よりは生態学上の利点を得られるものの、これらの水分散性および水乳化性シラン材料は、溶剤供給材料に比べて効率が良いという形跡はない。さらに、シラン組成物は、油ベースのしみに対して明らかな保護を提供するものではない。

フルオロケミカル薬品含有処理剤だけが、油ベースのしみを明らかにしはじく。例えば、米国特許第5, 274, 159号(Pellerite ら)には、メーソンリー表面上で硬化する特定の水性または分散性フルオロ炭素アルコキシシラン界面活性剤が記載されている。さらに、国際特許出願公報WO 9207886号には、良好な耐候性と良好な耐しみを有する保護フィルムを形成することのできるゲル化された微粒子フッ素樹脂の水性分散液が記載されている。

#### 発明の概要

一態様において、本発明は、水および油ベースのしみをはじくために多孔性基材を処理するのに有用な水性および貯蔵安定性水性フルオロケミカルポリマー処理剤を提供する。処理剤は、骨格に炭素原子のみを含有し、該骨格から懸垂した(a)フルオロ脂肪族基、(b)カルボキシル含有基、(c)オキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基および任意で(d)シリル基の各基を複数有する水性フルオロケミカルポリマーを含む。通常、処理剤ポリマー類は、以下の各モノマー類を1種またはそれ以上、および好ましくは複数から誘導された内部重合単位を有している。

(a) 二価の有機結合基により下記化合物残基に結合したフルオロ脂肪族部分を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミ

ド、メタクリルアミド、チオアクリレートまたはメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、

(b) アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシアルキルアクリレートおよびカルボキシアルキルメタクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、および

(c) 酸素、硫黄または窒素原子により下記化合物残基に結合したオキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートまたはメトチオアクリレート化合物。

好ましくは、このポリマーは、二価有機基から下記モノマー残基に結合したアルコキシシラン部分を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド



、メタクリルアミド、チオアクリレートおよびメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー類から誘導された内部重合単位をさらに含む。他の態様において、本発明は、ポリマー処理剤を含む貯蔵安定性水溶液または分散液、そして上述のポリマー生成物を用いて水および油ベースのしみをはじくために多孔質基材を処理する方法を提供する。

本発明の水溶性ポリマー処理剤および貯蔵安定性水溶液は、水溶液中で多孔質基材に塗布することができるため、環境に有害な助溶剤の必要性を排除するものである。メーソンリーおよびその他けい質材料に塗布すると特に、これらのポリマー処理剤は、基材と反応可能で、基材上に塗布されて水と油の両方をはじき、汚れを防ぎ、基材表面から簡単に洗い流すことのできない目に見えない水不溶性コーティングを形成する。従って、これらのポリマーで処理した基材は、雨および通常の天候で耐久性良く保護される。

#### 発明の詳細な説明

本発明に有用な水溶性フルオロケミカルポリマー処理剤は、骨格に

炭素原子のみを含有し、該骨格から懸垂した (a) フルオロ脂肪族基、(b) カルボキシル含有基、(c) オキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基および任意でシリル基の各基を複数有する水溶性フルオロケミカルポリマー類を含む化合物を含む。

通常、有用な処理剤ポリマー類は、以下の各モノマー類から誘導された内部重合単位を含む。

(a) 二価の有機結合基により下記化合物残基に結合したフルオロ脂肪族部分を含有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートまたはメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、

(b) アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシアルキルアクリレートおよびカルボキシアルキルメタクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー、および

(c) オキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基を含有するアクリレー

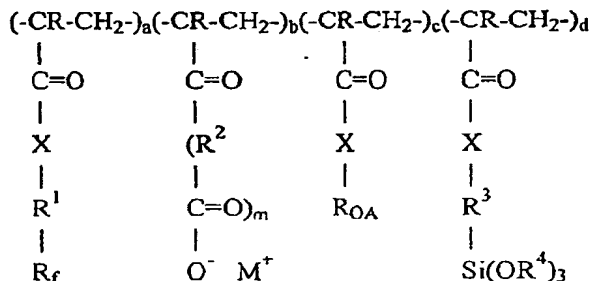
ト、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートまたはメトチオアクリレート化合物から成る群より選択されるモノマー。

他のモノマー類も、ポリマー処理剤を調製するのに用いてもよく、生成物の水溶性または撥水発油特性を妨げるものではない。生成物を調製するのに、モノマー類 (a)、(b) および (c) に添加して用いることのできる最適のモノマーは、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、チオアクリレートおよびメトチオアクリレート化合物より成る群から選択されるモノマーであって、二価の有機基により該化合物残基に結合したアルコキシシラン部分を含有しているのが好ましい。上述の各モノマー類から誘導された複数の単位が、ポリマー内に存在していて、この単位がポリマー骨格に沿ってランダムまたはブロックまたはセグメントで配置できるのが

好ましい。

ポリマー処理剤は、下記の一般式で表されるポリマーを含むのが好ましい。

(I)



式中、

R は、水素または炭素原子 1 ～ 4 個の脂肪族炭化水素基、

R<sub>f</sub> は、炭素原子約 3 ～ 約 20 個の長さ、より好ましくは炭素原子約 6 ～ 約 14 個の過フッ化炭素鎖を有するフルオロ脂肪族基を表す。R<sub>f</sub> は直鎖、分岐鎖または環状フッ化アルキレン基またはこれらの組み合わせを含有することができる。

R<sub>f</sub> は重合性オレフィン不飽和ではないのが好ましく、任意で、酸素、二価または六価の硫黄または窒素のようなカテナリーヘテロ原子を含むことができる。完全フッ化ラジカルが好ましいが、水素または塩素原子を、炭素原子 2 個当たり 1

原子以下で存在させるなら、置換基として存在させてもよい。 $R_1$ は、約40重量%～約80重量%のフッ素、より好ましくは約50重量%～約78重量%のフッ素を含むのが好ましい。 $R_1$ 基の末端部は、完全フッ化されており、好ましくは、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $-CF_2SF_5$ 等、少なくとも7個の原子を含む。過フッ

化脂肪族基（式 $C_nF_{2n+1}-$ のような基）が $R_1$ の最も好ましい実施形態である。

$R^1$ は、炭素原子1～12個の有機二価結合基を表し、好ましくは、 $-C_yH_{2y}-$ 、 $-CON(R^5)C_yH_{2y}-$ 、 $-SO_2N(R^5)C_yH_{2y}-$ または $C_yH_{2y}SO_2N(R^5)C_yH_{2y}-$ （ $R^5$ は水素、メチル、エチル、プロピルおよびブチル、 $y$ は1～6、好ましくは2～4から独立に選ばれる）である。

$X$ は、酸素、窒素または硫黄から独立に選択される。好ましくは $X$ は酸素または窒素である。

$R^2$ は、メチレンまたはエチレンのような短鎖アルキレン基であり、 $m$ は0または1のいずれかである。

$M^+$ は $NH_4^+$ 、 $NR_nH_{4-n}^+$ であり、 $R$ はアルキル、アリールまたはアルキルアリール基および $n$ は0～4の間、または $M^+$ はアルカリ金属カチオンまたはポリマーの水溶性に悪影響を与えない $Ca$ や $Zn$ のような多価カチオンである。

$R_{0A}$ は、式 $-(C_2H_4O)_p(C_3H_6O)_q(C_4H_8O)_rR^6$ のオキシアルキレンまたはポリオキシアルキレン基である。 $R^6$ は水素または炭素原子1～4個のアルキルまたはアリール基であり、 $p$ 、 $q$ または $r$ はゼロと成り得るが、 $p+q+r$ の合計が1より大きいか1に等しい数でなければならない。 $p+q+r$ の最大値は、 $c$ の値（ポリマー中に存在するオキシアルキレン含有モノマー単位の量）により決まり、 $p+q+r$ と $c$ の値は、ポリマー生成物が水溶性となるように選択される。通常、 $p+q+r$ は、約2～約200である。好ましくは、 $R_{0A}$ は、ヒドロキシプロピル基であるか、または内部重合オキシエチレンおよびオキシプロピレン単位からなるポリオキシエチレン鎖またはポリオキシアルキレン鎖を含む。

$R^3$ は、炭素原子1～4個の有機二価結合基を表し、好ましくは、

$-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ または $\text{C}_4\text{H}_8$ である。

$\text{R}^4$ は、水素、メチル、エチル、プロピルおよびブチルより成る群から選択される。

式 I の係数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  および  $d$  は、ポリマー内に存在する各モノマーの内部重合化モノマー単位の数を表す。ポリマー内にシリル含有モノマーが存在するのが好ましいが、任意であるため、示されている係数  $d$  は式 I ではゼロとなる場合もある。係数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  および  $d$  により示されるポリマー内の構成モノマーの比は、以下のポリマー要件を満たすように選択するものとする。

(1) 約 3500～約 30,000、好ましくは約 4500～約 20,000 のポリマー数平均分子量 ( $M_n$ )

(2) 分子量分布  $M_w/M_n$  が 1.5 より大きく、好ましくは 2 より大きい

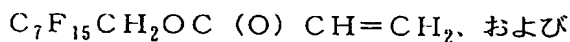
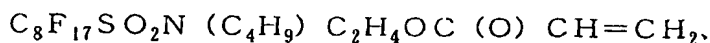
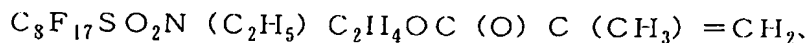
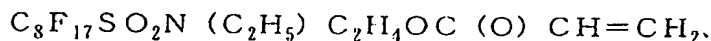
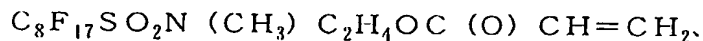
(3) 懸垂フルオロ脂肪族基を有する内部重合化モノマー単位が約 40 重量%～約 80 重量%、好ましくは約 50 重量%～約 70 重量%

(4) 懸垂カルボキシル官能基を有する内部重合化モノマー単位が約 5 重量%～約 50 重量%、好ましくは約 5 重量%～約 25 重量%

(5) 懸垂オキシアルキレン含有官能基を有する内部重合化モノマー単位が約 5 重量%～約 50 重量%、好ましくは約 5 重量%～約 35 重量%、および

(6) 懸垂シリル含有官能基を有する内部重合化モノマー単位がもし存在している場合には、約 1 重量%～約 20 重量%、好ましくは約 2 重量%～約 15 重量%

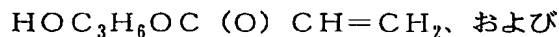
式 I に示されるポリマーを生成するのに有用な代表的なフルオロ脂肪族基含有モノマーとしては、



$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OH$ ,  $HOC_3H_6OC(O)C(CH_3)=CH_2$  および トルエンジイソシアネート 各 1 モルの反応生成物が挙げられる。

式 I に示されるポリマーを生成するのに有用な代表的なカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸およびカルボキシエチルアクリレートが挙げられる。

式 I に示されるポリマーを生成するのに有用な代表的なオキシアルキレン基含有モノマーとしては、



ポリオキシエチレン基含有モノマーの  $CH_3O(CH_2CH_2O)_{17}C(O)CH=CH_2$ 、および

$HO(C_2H_4O)_{10}(C_3H_6O)_{22}(C_2H_4O)_{10}C(O)CH=CH_2$  が挙げられる。

式 I に示されるポリマーを生成するのに有用な代表的なシリル基含有モノマーとしては、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよびビニルトリエトキシシランが挙げられる。

本発明のポリマー処理剤を作成するための重合反応は、溶剤(アセトン、エチルアセテート、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフランまたは塩化メチレン)中、または t-ブチルパーオクトエート(t

-BPO) または 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルのような標準フリーラジカル重合開始剤を、用いるモノマーの量に対して、0.5~2.0 重量パーセント用いて水のほとんど無いまたは無水の状態の溶剤ブレンド中で行ってもよい。任意で、イソオクチルチオグリコレート(IOTG) または 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTS) のようなシラン-もしくはシラノール含有連鎖移動剤のような標準連鎖移動剤をモノマーの量に対して 2~5 重量パーセント用いてもよい。連鎖移動剤は、必ずしも連鎖移動特性をそれ自身で与える THF のような溶剤中で用いる必要はないが、分子量が過度に大きくなりすぎて

、ポリマーの粘性を高めてしまうのを防ぐために、エチルアセテートのような低フリーラジカル含有溶剤中で用いる必要がある。

重合完了後、酸性コポリマー溶液または分散液を、塩基、好ましくは水酸化アンモニウムを含む水で中和してエマルジョンを形成する。反応で用いられる溶剤は、真空下で分解されて、他の乳化剤を必要とすることなく透明なポリマー水溶液を形成する。中和中、懸垂シラン基がある場合には、加水分解されて遊離したシラノール基が形成される。これらの基は、自己架橋せずに、水溶性ポリマー溶液を不安定にするが、その代わりに、ポリマーの水溶性を増大する。驚いたことに、生成するシラノール基含有ポリマーの水溶液は、室温で無期限の貯蔵安定性を有している。

ポリマー処理剤内にシラノール基をさらに加えると、珪質メーソンリー表面とポリマーが共有結合的に反応して、処理剤の耐久性が改善される。

本発明のポリマー水溶液は、液体が吸収される、メーソンリー、布、カーペット、プラスチック、塗装面および皮を含むあらゆる多孔質基材に塗布することができ、その基材の汚れを防ぎ、水および油ベ-

スのしみをはじく。基材表面上に薄いポリマーコーティングを生成する塗布方法は、スプレー、パディングまたは塗装等どんな方法を用いてもよい。溶液から塗布すると、ポリマー処理剤は、大気状態または高温のいずれかにおいて基材上で乾燥し、メーソンリーの外観を変化させることのない長持ちする發性面が得られる。表面から過剰のコーティングを除去するのを促進するために、処理剤を磨いた表面に塗布する前に、少量の多価水酸化物、例えば水酸化カルシウムの塗布を加えてポリマー水溶液を薄めてもよい。ポリマー処理剤の多孔質基材表面への浸透の結果、表面下のコーティングが劣化されないため、これらの処理剤は、長く屋外にさらした後でも、一般に、汚れた液体が基材へ吸着するのをさらに防ぐ（液体が中まで浸みない）。

以下の実施例は、本発明のより良い理解を助けるためのものであり、本発明の範囲を制限するものと不必要に解釈されないものとする。

#### 実施例

## 試験方法

以下の実施例および比較例に記載された性能を評価するために用いた試験方法を下記に記す。

### セメントタイルの作成、処理剤塗布

長さ30cm×幅10cm×厚さ1cmのセメントタイルをASTM C109-92、セクション10に記載された手順に従って、タampingはせずにコンクリート（またはモルタル）から作成した。各タイルの濡れたセメント表面に、硬化の前にブルーム仕上げを施した。各タイルを、試験前、少なくとも2週間大気状態で硬化させた。試験のために、硬化させた各タイルを、分割用プロダクト（PDI社（ミネソタ州、Circle Pines）製 Plastic Dip™）により7つの片（各4cm×9cm）または9つの片（各3cm×9cm）のいずれかに分割した。所望の処理剤を塗布して、ガロン当たり160平方フィート、

40cm<sup>2</sup>/g（4cm×9cm片には0.92g）3cm×9cm片には0.67g）の展延速度で硬化したタイル片の片側にのみ一度に点滴器で均一に広げた。処理を施した各タイルを、実験室の大気状態で少なくとも12時間乾燥させた。

### 耐久性を測定するためのスクラビング試験

処理剤の耐久性を測定するために、次のスクラビング試験を用いた。洗浄溶液を、940gの水道水に60gのDawn™液体食器洗浄石鹼を混合させて調製した。処理を施した各セメントタイルは、分割用プロダクトが取り除かれ、ほぼ縦方向に半分に分割された。半分はそのままにしておき、残りの半分はスクラブした。スクラブした半分の半分をまず水と接触させ、次に2mLの洗剤液と接触させた。濡れた表面を縦方向に12cm×3cmの固いナイロン剛毛ブラシで前後に3回スクラブし、水ですすいだ。スクラビングとすすぎ手順をその半分の方でさらに2回繰り返し、大気状態でタイルを乾燥させた。

### 水吸収試験（WAT）

Rilem管を用いて、処理されたセメントタイルの浸透に対する抵抗を静水学的水頭（タイル上の圧力が、Rilem管内の水の高さに正比例する）により測定した

。この試験はRilem (コミッション-2. 5 試験方法II.4) によるものであった。

高さ7インチ (18 cm)、ベース直径2. 5 cm、および上部が直径1 cm および目盛り体積スケール10 mLのRilem管を、3 M Press-In-Place™ コークを用いて、スクラブした、またはスクラブしない半分のタイルのいずれかに付けた。管を、水位が基材表面の8. 0 cm上となるのに十分な水で満たし、水の体積を読み取った。20分後、新たに水の体積を読み取り、処理を施したタイルに吸収された水のミリリットル数を2回の読み取りを減算して計算した。報告された水吸収値は、吸収された水のミリリットル数に10をかけたもので

ある (すなわち、0. 5 mLの水が吸収された場合には、水吸収値は5となる)。

#### スポット試験

スポット試験を用いて、特定の露出期間後、試験液滴によるセメントの汚れを防ぐことのできる、処理を施したセメントタイルの能力を、スクラビングの前後で、目視で格付けした。

スクラブした、およびスクラブしない処理を施したセメントタイル片に、以下の汚れを0. 1 mL滴下した。

DOT 3 自動車両ブレーキ液 (連邦規格 116、連邦仕様 U-V-68-1 & SAE J 1703に適合) にFDC青色 # 1 染料 (BFL) を添加

Paul Masson™バーガンディワイン (WIN)

調理済み、再生油の110℃に予備加熱した熱いベーコン油、Corn King™ ベーコン (HBG)

Pennzoil™ ATF 自動トランスミッション液 (ATF)

Hokan™ゴマシード油 (SSO)

水で飽和させたTaster's Choice™ コーヒー (COF)

使用済み10W30モーター油 (1980 Buick Skylark, 5,000mi. から取った) (UMO)

16時間後、上述のスクラビングおよびすすぎ手順を用いて小滴を除去した。



以下の5点スケールを用いて、スクラブした、およびスクラブしていないタイル表面の処理剤のスポット試験性能を格付けした。0が最良の格付けである。

- 0 = 目視で観察されるしみが無い
- 1 = 目視で観察されるわずかのしみがある
- 2 = 小滴の輪郭がわずかに目視で観察される
- 3 = 小滴の輪郭が目視で観察される

- 4 = 小滴の輪郭が濃い
- 5 = 広がった濃いしみ

#### 総合格付け

総合格付けは、水吸収格付けとスポット試験格付けの合計であり、コンクリートタイルに塗布したときの特定の処理剤に対する全体の撥性格付けを表す。

#### ウェザーオーメーター試験

処理を施したセメントタイルの1セットを、試験手順ASTM G-26に従って、タイプBの露光装置により、促進耐候性試験を行った。試験機器は、ほう珪酸塩内外フィルターを備えた、放射照度が $0.35 \text{ w/m}^2$ の6500ワットのキセノン光源を具備する水冷したAtlas™ARC、Model 65XWWRまたはCI 65 (Atlas Electric Devices社製)であった。試験試料を168時間露光して、温度 $63 \pm 3^\circ\text{C}$ で、黒パネルで102分間光を当て、その後温度 $16 \pm 5^\circ\text{C}$ で水スプレーをして18分間光を当てるサイクルを繰り返した。

#### 評価ポリマーの調製

メーソンリー処理剤として評価されるポリマーを作成するのに用いたモノマー、開始剤および連鎖移動剤の略語リストを表1に示す。

表1

モノマー	フルネームまたは構造
MeFOSEA	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$ ( $C_8F_{17}SO_2F$ (3M 社製 Fluorad™ フルオロケミカル中間体 FX-8) を N-メチル -2- アミノエタノールと反応させて、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OH$ を形成し、さらに塩化アクリロイルと反応させたもの)
EtFOSEA	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (3M より Fluorad™ フルオロケミカルアクリレート FX-13 として入手可能)
テロマー-A	$C_8F_{17}C_2H_4OC(O)CH=CH_2$ (デュボン製 Zonyl™BA (フルオロケミカルアルコール) をアクリロイル塩化物と反応させたもの)
A-174	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(ユニオンカーバイドより入手可能)
AA	アクリル酸
CEA	β-カルボキシエチルアクリレート
CW450A	$CH_3O(CH_2CH_2O)_{10}C(O)CH=CH_2$ (Carbowax™ 450 (ユニオンカーバイド製分子量 450 の単官能性酸化ポリエチレン) を塩化アクリロイルと反応させたもの)
CW750A	$CH_3O(CH_2CH_2O)_{17}C(O)CH=CH_2$ (Carbowax™ 750 (ユニオンカーバイド製分子量 750 の単官能性酸化ポリエチレン) を塩化アクリロイルと反応させたもの)
BA	n-ブチルアクリレート
IOA	イソオクチルアクリレート
HPA	β-ヒドロキシプロピルアクリレート
開始剤	フルネームまたは構造
AIBN	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(Vazo™ 64 開始剤としてデュボンより入手可能)
TBPO	t-ブチルパーオクトエート(Atochem 北アメリカ社製)
連鎖移動剤	フルネームまたは構造
IOTG	イソオクチルチオグリコレート(Hampshire Chemical 社 (マサチューセッツ州、レキシントン)製)
MPTS	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (Hüls America 社製)

ポリマー P 1 の調製

4オンス(113g)の細口瓶に、MeFOSEAを13g、A-174を1g、AAを2g、CW750Aを4g、TBPO開始剤を0.4g(2%)およびテトラヒドロフラン(THF)を30g入れて、MeFOSEA/A-174/AA/CW750Aの理論上のモノマー重量比が65/5/10/20となるポリマーを作成した。瓶を窒素で約5分間バージして、密封し、水浴中で攪拌しながら65℃で4～5時間加熱した。その後、生成したポリマー溶液30gを水50gおよび28%NH<sub>4</sub>OH水溶液2gと混合した。中和したポリマー溶液を約300mmHgの圧力で蒸留した。THFは30～35℃で、開始剤副生成物と水は35～60℃で、水は60℃で出てきた。水だけが出てくるようになるまで蒸留を続けたところ、残りの水中で中和されたポリマー固体が液体となり、固体20～40重量%の比較的透明な濃縮物となった。この濃縮物を水で3%(wt)の固体まで希釈して、メーソンリー処理試験で用いる透明な予備混合水溶液を形成した。

#### ポリマーP2～P9の調製

ポリマーP2～P9を、MeFOSEA、A-174、AAおよびCW750Aの添加を表2に示すように変えた以外は、THF中で、実施例1のポリマーP1と同様にして作成した。

表2

ポリマー	MeFOSEA/A-174/AA/CW750 添加量	
	(グラム)	(理論ポリマーwt %)
P2	12.4/1.0/1.0/5.6	62/5/5/28
P3	13.0/1.0/3.0/3.0	65/5/15/15
P4	13.0/1.0/4.0/2.0	65/5/20/10
P5	13.0/1.0/2.0/3.0	70/5/10/15
P6	13.0/2.0/1.5/3.5	65/10/7.5/17.5
P7	13.0/3.0/1.5/3.5	60/15/7.5/17.5
P8	11.0/4.0/1.5/3.5	55/20/7.5/17.5
P9	13.6/0.0/2.0/4.4	68/0.0/10/22

ポリマーP2～P9について、20～40%水性濃縮物および3%予備混合水溶液はすべて液体であり、比較的透明で、モノマーの重量割合は、MeFOSEAは55%～70%、A-174は0%～20%、AAは5%～20%およびCW

750Aは10%~28%であった。

#### 比較ポリマーCP1の調製

MeFOSEAを13.0g、A-174を1.0g、AAを6.0gを添加して、CW750Aは省いて、MeFOSEA/A-174/AAの理論モノマー重量比を65/5/30とした以外は、実施例1のポリマーP1と同様にして比較ポリマーCP1を作成した。このポリマーは65℃での重合の最中にゲル化してしまい、メーソンリー処理剤としては役に立たないものとなった。このように、ポリマーからオキシアルキレン基含有モノマーを省くと悪影響を及ぼすことがわかる。

#### 比較ポリマーCP2の調製

MeFOSEAを13.0g、A-174を1.0g、CW750Aを6.0gを添加して、AAは省いて、MeFOSEA/A-174/CW750Aの理論モノマー重量比を65/5/30とした以外は、実施例1のポリマーP1と同様にして比較ポリマーCP2を作成した。生成したポリマーは、65℃での重合の最中、テトラヒドロフラン中で溶液となったものの、THF、開始剤副生成物および少量の水を蒸留して除いても水溶液は透明にならなかった。濃縮物を固体3% (wt) まで水で希釈すると、貯蔵安定性のメーソンリー処理剤には不向きとなった。これらの結果によれば、カルボキシル基含有モノマーをこの実施例のフルオロケミカルポリマーから省くと悪影響を及ぼすことがわかる。

#### 実施例1~9

実施例1~9において、ポリマーP1~P19を3% (wt) 固体

予備混合水溶液としてセメントタイルに塗布して、ポリマー中のフルオロ脂肪族基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマー、ポリオキシアルキレン基含有モノマーおよびシリル基含有モノマーの濃度の変化による影響を調べた。処理を施したセメントタイル試験の結果を表3に示す。水浸透性およびしみ抵抗性試験データについて、スラッシュの前の数は、スクラブしていない処理を施したタイルで測定したものであり、スラッシュの後の数字は、スクラブした処理を施したタイルで測定したものである。

比較例 C 1

比較例 C 1 において、商業的に使用されているフルオロケミカル薬品ベースの撥性エマルジョン Scotchgard™ FC-364カーペット保護剤を水で 3 % (w t) 固体まで希釈して、セメントタイルの片に塗布して、実施例 1 1 ~ 2 0 に記載したように評価した。表 3 にその結果を示す。

表 3

Ex.	ポリマー	水しみ試験の結果								
		WAT	EFL	WIN	HBG	ATF	UMO	SSO	COF	TOTAL
1	P1	0/1	1/2	3/3	1/3	1/3	2/4	1/3	3/3	12/22
2	P2	1/1	3/3	2/3	0/3	0/3	0/4	0/4	3/3	9/24
3	P3	1/1	1/2	1/3	0/3	0/3	2/4	0/2	3/3	8/21
4	P4	1/1	3/2	1/3	0/3	0/3	2/4	1/4	2/3	10/23
5	P5	1/2	2/2	2/3	0/2	1/3	0/2	1/1	2/3	9/18
6	P6	1/2	2/3	3/4	1/3	1/3	2/3	1/2	2/3	13/23
7	P7	0/1	2/3	2/4	1/3	2/3	1/3	1/3	2/2	11/22
8	P8	11/11	4/4	1/1	1/3	4/5	1/2	1/3	2/4	25/33
9	P9	1/2	3/2	1/3	0/2	1/3	0/2	0/2	2/3	8/20
C1	FC-364	4/4	4/4	3/3	4/4	3/5	3/3	2/4	3/4	26/31

表 3 のデータによれば、本発明のポリマーはすべて、メーソンリーの耐久性撥水発油剤として FC-364 より優れていることを示している。懸垂シリル基を含有しないポリマー P 9 は、懸垂シリル基を含有するポリマー P 1 ~ P 8 の比較として行ったが、ポリマー中の懸垂シリル基は、水の浸透およびしみに対する耐久性処理剤を得るためには必要ないことを示している。

ポリマー P 1 0 ~ P 1 5 の調製

ポリマー P 1 0 ~ P 1 5 は、ポリマー P 1 を作成するのに記載したのと同じモノマー、同一の理論モノマー比および同一の瓶で重合操作手順を用いて THF 中で作成したが、ポリマーの分子量は、様々な量の開始剤および連鎖移動剤を組み込むことにより変えた。ポリマーの数平均分子量 (Mn) および重量平均分子量 (Mw) を、ポリスチレン基準を用いてゲル浸透クロマトグラフィーにより決定した。次に酸性ポリマーをポリマー P 1 と同様の手順を用いて NH<sub>4</sub>OH 溶液中で中和して、THF を除去して、40 ~ 50 (w t) % の固体の中和ポリマー

を含有する水溶性濃縮物を得た。次に、これらの濃縮物を水で固体3% (w t) まで希釈して、メーソンリー処理試験に用いる予備混合水溶液を形成した。

#### ポリマーP10の調製

MeFOSEAを13 g、MPT Sを1 g (シラン成分と連鎖移動剤の両方に3-メルカプトトリメトキシシラン5%を用いたもの)、AAを2 gおよびCW750Aを4 g入れてポリマーP10を調製した。ポリマーの数平均分子量は3500となり、 $M_w/M_n$ 比は1.574となった。

中和およびTHF除去工程により得られた水性濃縮物は液状でほぼ透明であった。水でその濃縮物を固体3% (w t) まで希釈すると、最初は何の沈殿物もない透明な予備混合水溶液が形成されたが、48

時間後にはわずかな沈殿物が形成された。

#### ポリマーP11の調製

MeFOSEAを13 g、A-174を1 g、AAを2 g、CW750Aを4 gおよびMPT Sを0.4 g (2%) 入れてポリマーP11を調製した。ポリマーの数平均分子量は5460となり、 $M_w/M_n$ 比は2.134となった。

中和およびTHF除去工程により得られた水性濃縮物は液状でほぼ透明であった。水でその濃縮物を固体3% (w t) まで希釈すると、最初は何の沈殿物もない透明な予備混合水溶液が形成されたが、48時間後にはわずかな沈殿物が形成された。

#### ポリマーP12の調製

MeFOSEAを13 g、A-174を1 g、AAを2 g、CW750Aを4 gおよびTBPO開始剤を0.1 g (0.5%) 入れてポリマーP12を調製した。ポリマーの数平均分子量は6300となり、 $M_w/M_n$ 比は4.72となった。

中和およびTHF除去工程により得られた水性濃縮物は液状でほぼ透明であった。水でその濃縮物を固体3% (w t) まで希釈すると、沈殿物のない透明な予備混合水溶液が形成された。

#### ポリマーP13の調製

TBPO開始剤を0.2g(1%)用いた以外は、ポリマーP12と同様の手順を用いてポリマーP13を調製した。ポリマーの数平均分子量は7560となり、 $M_w/M_n$ 比は4.39となった。

中和およびTHF除去工程により得られた水性濃縮物は液状でほぼ透明であった。水でその濃縮物を固体3%(wt)まで希釈すると、沈殿物のない透明な予備混合水溶液が形成された。

#### ポリマーP14の調製

TBPO開始剤を0.4g(2%)用いた以外は、ポリマーP12

と同様の手順を用いてポリマーP14を調製した。ポリマーの数平均分子量は7771となり、 $M_w/M_n$ 比は5.11となった。

中和およびTHF除去工程により得られた水性濃縮物は液状でほぼ透明であった。水でその濃縮物を固体3%(wt)まで希釈すると、沈殿物のない透明な予備混合水溶液が形成された。

#### ポリマーP15の調製

TBPO開始剤を0.4g(2%)用い、IOTG連鎖移動剤を0.4(2%)添加した以外は、ポリマーP12と同様の手順を用いてポリマーP15を調製した。ポリマーの数平均分子量は5500となり、 $M_w/M_n$ 比は2.2となった。

中和およびTHF除去工程により得られた水性濃縮物は液状でほぼ透明であった。水でその濃縮物を固体3%(wt)まで希釈すると、沈殿物のない透明な予備混合水溶液が形成された。

#### 実施例10～15

実施例10～15において、ポリマーP10～P15を、固体3%(wt)の予備混合水溶液として、セメントタイルに塗布して、ポリマーの分子量の違いによる水およびしみ抵抗性における影響について調べた。これらの処理を施したセメントタイル試験の結果を表4に示す。ここでも表3と同様に、スラッシュの前の数は、スクラブしていない処理を施したタイルで測定したものであり、スラッシュの後の数字は、スクラブした処理を施したタイルで測定したものである。

表 4

実施例	ポリマー	モル Wt.	水およびしみ試験の結果								
			WAT	BFL	WIN	HBG	ATF	UMO	SSO	COF	TOTAL
10	P10	3500	4/9	1/4	2/3	0/3	2/5	0/3	0/4	2/3	11/34
11	P11	5460	0/2	0/1	1/3	0/2	0/2	0/3	0/2	2/2	3/17
12	P12	6300	0/3	1/4	2/3	0/2	0/3	0/3	0/4	2/3	5/25
13	P13	7560	0/2	0/1	3/3	1/1	0/2	1/3	1/2	2/2	8/16
14	P14	7771	1/2	1/1	3/2	1/1	1/2	1/2	0/2	2/2	10/14
15	P15	5500	0/2	1/1	2/3	0/2	4/4	0/3	0/3	3/3	10/21

表4の結果によれば、水浸透およびしみに対する良好な抵抗性が、すべてのポリマー分子量で得られたが、最小の分子量3500ではやや性能が落ちた。

#### ポリマーP16～P18の調製

ポリマーP16において、MeFOSEAの代わりにテロマーAを用いたこと、ポリマーP17～P18において、CW750Aの代わりにCW450AおよびHPAをそれぞれ用いたこと以外はポリマーP1と同様にしてポリマーP16～P18を作成した。生成した水性濃縮物および3%予備混合溶液はすべて液状であり、比較的透明で沈殿物がなかった。

#### 実施例16～18

実施例16～18において、ポリマーP16～P18を、固体3% (wt) 固体予備混合水溶液として、セメントタイルに塗布して、水浸透およびしみ抵抗性について評価した。これらの試験の結果を表5に示す。

表 5

実施例	ポリマー	水およびしみ試験の結果								
		WAT	BFL	WIN	HBG	ATF	UMO	SSO	COF	TOTAL
1	P1	0/1	1/2	3/3	1/3	1/3	2/4	1/3	3/3	12/22
16	P16	1/1	1/1	3/3	2/3	2/3	3/4	3/4	2/4	17/23
17	P17	1/1	1/1	3/3	1/3	2/4	1/4	1/4	2/3	12/23
18	P18	0/1	1/1	2/3	2/3	2/2	2/2	1/3	1/3	11/18



表5のデータによれば、CW750A、CW450AおよびHPAポリオキシアルキレンモノマーはすべて、水バリアおよびしみ抵抗性能の比較のためのものであり、オキシアルキレンモノマーの性質およ

び分子量を大きく変更しても本発明の範囲内と成り得ることを示している。MeFOSEAの代わりにテロマーAを用いたときに、やや性能が下がることが観察された。

#### 比較ポリマーCP3の調製

MeFOSEAを13.0g、A-174を1.0g、AAを2.0gおよび疎水性モノマーBAを4.0g入れた以外はポリマーP1と同様にして比較ポリマーCP3を作成した。この中和ポリマー水溶液から最後のTHFを除去すると、ポリマーP1の水溶液からTHFを除去したときに比べて溶液は濁った。P1の場合には、THFを全部除去するプロセスにおいても水溶液はほぼ透明のままであった。

#### 比較ポリマーCP4の調製

MeFOSEAを2.2g、A-174を4.4g、AAを2.2gおよび他の疎水性モノマーIOAを4.0g入れた以外はポリマーP1と同様にして比較ポリマーCP4を作成した。この中和ポリマー水溶液から最後のTHFを除去すると、ポリマーP1の水溶液からTHFを除去したときに比べてこの溶液も濁った。

#### 比較例C2～C4

比較例C2～C3において、比較ポリマーCP3およびCP4を水で固体3% (wt) 含量のレベルまで希釈して、実施例1と同様にセメントタイルに塗布し、水浸透およびしみ抵抗性について、それぞれ処理を施したタイルの半分で評価した。次に、表6に示すように、処理を施したタイルについて、前述したウェザー-ometer耐候性試験を行って、水浸透およびしみ抵抗性について測定した。表に示されたスラッシュの前の数字は、耐候性を調べる前の測定値であり、表に示されたスラッシュの後の数字は、耐候性を調べた後の測定値である。

比較例C4において、実質的にカリウムメチルシリコネートから成

る市販の防水剤であるDow™777撥水剤を、比較ポリマーCP3およびCP4の代わりに用いた以外は、比較例C2およびC3と同様の手順を用いた。結果を表6に示す。

#### 実施例19～20

実施例19～20において、比較ポリマーの代わりにそれぞれポリマーP1およびポリマーP18を用いた以外は比較例C2およびC3と同様の手順を行った。結果を表6に示す。

表 6

		耐候試験前後の試験結果								
Ex.	ポリマー	WAT	BFL	WIN	HBG	ATF	UMO	SSO	COF	TOT.
C2	CP3	1/0	0/1	2/1	1/2	0/1	1/2	0/2	2/3	7/12
C3	CP4	3/3	0/0	0/1	0/3	1/2	1/2	0/3	3/4	8/18
C4	777	0/1	0/1	0/0	4/5	4/5	4/5	4/5	3/4	19/26
19	P1	0/0	0/0	1/1	1/0	0/0	1/0	1/0	0/1	4/2
20	P18	0/0	0/0	1/1	0/1	0/1	0/1	0/1	2/1	3/6

表6のデータによれば、本発明のポリマーであるポリマーP1およびP18は、耐候性を調べる前後共に、比較例、ただし関連の処理剤である、に比べて水浸透およびしみ抵抗性が優れていることを示している。より親水性のモノマーから誘導された内容物を含むポリマーP1およびP18が、より疎水性のモノマーから誘導された内容物を含む比較ポリマーCP3およびCP4より一貫して優れていることは特筆すべきことである。

#### 実施例21～25

生成物の長期貯蔵寿命を予測するためのシミュレーション試験と

して、22% (wt) 濃縮物および3% (wt) 予備混合ポリマーP1水溶液をオープンエージングおよび冷凍解凍サイクル試験に供した。オープンエージング試験において、まず、ポリマー水溶液試料を60℃に調整された強制空気オープンに10日間入れてから取り出し、大気の実験室温度まで冷やした。冷凍／解凍

サイクル試験において、ポリマー水溶液を $-20^{\circ}\text{C}$ で冷凍し、次に $70^{\circ}\text{C}$ で解凍するサイクルを10回行った。実施例21において、新しく調製した3%予備混合液（オープンエージングまたは冷凍／解凍サイクル試験前の）でセメントタイルを処理し、22%濃縮物に希釈して水浸透およびしみ抵抗性を測定した。実施例22および23において、水浸透およびしみ抵抗性を試験する前に、予備混合溶液をオープンエージングした、または冷凍／解凍サイクル試験を行った以外は、実施例21と同様にして3%予備混合溶液を調製した。実施例24および25において、水浸透およびしみ抵抗性を試験する前に、22%濃縮物をオープンエージングした、または冷凍／解凍サイクル試験を行い、試験のために3%溶液に希釈した。すべてのケースにおいて、前述した通り、スラッシュの前の数字は初期の水浸透またはしみ測定値を示し、スラッシュの後の数字はスクラビング後の測定値を示している。実施例21～25の試験結果をすべて表7に示す。

表7

実施例	% P1	エージング試験	スクラビング前後の試験結果								
			WAT	BFL	WIN	HBG	ATF	UMO	SSO	COF	TOT.
21	3	なし	0/0	0/2	1/3	0/2	1/2	1/3	0/3	1/1	4/16
22	3	オープン	1/0	0/1	1/3	0/2	0/2	2/3	0/2	1/1	5/14
23	3	凍結/解凍	1/1	0/1	1/3	1/3	1/2	2/3	1/2	2/2	9/17
24	22	オープン	1/0	1/1	2/3	2/3	1/2	2/3	1/2	2/2	12/16
25	22	凍結/解凍	0/0	1/1	2/3	2/3	2/2	2/3	1/2	1/1	11/15

表7のデータによれば、初期の水浸透およびしみ抵抗性において、ポリマーP1のエージングした22%濃縮物およびエージングした3%予備混合水溶液は、エージングしない溶液に比べてわずかに劣っていたが、1回のスクラビング後の性能には実質的に違いがなかった。すべての溶液は、エージング後、最小の曇りまたは堆積物を示した。これらの厳しいエージング条件下、特にオープンエージング試験中において、ポリマーP1のシリル基の架橋または劣化、通常が予測されることは意外であった。

#### 実施例26

ポリマーP1を、懸垂シリル基を含有しない本発明のポリマーであるポリマー

P 1 9 に代えた以外は、実施例 2 1 ～ 2 5 と同様に一連のエージング試験を行った。ポリマー P 1 9 は、理論上は、6 4 / 1 8 / 1 8 (w t) の Me F O S E A / A A / C W 7 5 0 A のターポリマーであり、Me F O S E A を 1 2 . 8 g、A A を 3 . 6 g および C W 7 5 0 A を 3 . 6 g 入れた以外はポリマー 1 と同様の手順で作成された。ポリマー P 1 9 (懸垂シリル基を含有しない) は、オープンエージング前後および 1 回のスクラビングの前後で、ポリマー P 1 (懸垂シリル基を含有する) と実質的に同様の水浸透およびしみ抵抗性を与えた。

#### 実施例 2 7 および比較例 C 5 ～ C 9

メーソンリー処理剤の特定の汚れに対する抵抗性を、前述した標準タイル作成試験を用いて調べた。セメントタイルを、各例のポリマー溶液で処理した。塗布後、乾燥・硬化させ、鉱油に分散させた 8 % (w t) のカーボンブラックからなる合成油汚れ混合物を付けて、広げ、処理を施した平板表面ですりつぶした。1 0 分後、Dawn™ 食器洗剤溶液の水溶液を付けたナイロン剛毛スクラブブラシでパネルをこすった。スクラビング後、処理を施した表面の汚れを、6 点スケールで

格付けした。0 はスクラビング後目視で観察される汚れがない、5 はスクラビング後汚れが除去されない、1、2、3 および 4 は、汚れの残りの中間レベルを表す。

実施例 2 7 において、汚す前に、モルタル平板をポリマー P 1 8 の 3 % 予備混合溶液で処理した。スクラビング後、処理を施した平板の格付けは 1 であり、油性汚れ混合物のほんの一部分が残った。

比較例 C 5 において、汚す前に、モルタル平板を HMK ドイツ (Europe East-West Trading Company の支社) より入手可能な HMK™ Silicone Impregnator S 34 で処理した。スクラビング後、処理を施した平板の格付けは 5 であり、油性汚れ混合物は、目視により全く除去されていなかった。

比較例 C 6 において、汚す前に、モルタル平板を Thompson's Water Seal™ 保護剤 (ミネラルスピリット中のアルミニウムステアレート溶液と考えられる) で処理した。スクラビング後、処理を施した平板の格付けは 5 であり、油性汚

れ混合物は、目視により全く除去されていなかった。

比較例 C 7 において、汚す前に、モルタル平板を Dow™777 防水剤で処理した。スクラビング後、処理を施した平板の格付けは 5 であり、油性汚れ混合物は、目視により全く除去されていなかった。

比較例 C 8 において、汚す前に、モルタル平板を n-オクチルトリエトキシシラン（無水、実質的に 100% 固体反応性液体）で処理した。スクラビング後、処理した平板の格付けは 5 であり、油性汚れ混合物は、目視により全く除去されていなかった。

比較例 C 9 において、汚す前に、モルタル平板を、n-オクチルトリエトキシシラン中の Scotchgard™FC-3537 布保護剤 3%（w t 活性）で処理した。スクラビング後、処理を施した平板の格付けは 4 であり、油性汚れ混合物のほんの一部分だけが除去されていた。このよ

うに、市販されている良質の撥油性布処理剤を、市販されている良質の撥水シランに組み込んでもシランの汚れに対する抵抗性は改善されなかった。

#### 実施例 28～41 および比較例 C 10～C 23

実施例 28～40 において、様々なメーソンリー基材をポリマー P 18 の 3%（w t）水溶液で、様々な塗布密度で処理し、乾燥・硬化させ、実施例 27（見出し「SOIL」）で用いた特定の汚れ試験と共に、標準水浸透およびしみ試験、そして、Prestone™不凍液（見出し「AFZ」）を用いたしみ試験を行った。比較例 C 10～C 22 において、同一の水浸透およびしみ試験を、未処理のメーソンリー基材上で行った。実施例 41 において、南部白マツを処理して（例えば、屋外の木製デッキをシミュレートするために）ポリマー P 18 を評価し、比較例 C 23 においては、そのマツに何の処理も施さなかった。これらの試験の結果を表 8 に示す。「N」は、その試験を実施しなかったことを意味する。

表 8

Ex.	使用した物	(ft <sup>2</sup> /gal)	SOIL	HB G	WI N	ATF	UMO	SSO	CO F	AFZ
28	タソス白色大理石	500	N	0	0	0	N	0	0	N
29	採石場タイル	500	N	0	0	0	0	0	0	N
30	石工壁板	150	1	0	2	0	0	0	N	N
31	砂岩	150	1	2	1	1	0	0	N	N
32	シエラ白色花崗岩	500	1	1	0	1	1	1	1	N
33	磁器タイル、加工済み	500	0	0	0	0	0	0	0	N
34	磨いた石灰石	500	N	0	0	N	N	0	0	N
35	スレート	500	N	0	0	0	0	0	0	N
36	赤煉瓦、粗加工済み	150	2	N	N	N	N	N	N	N
37	テラコッタ	500	1	0	1	0	0	0	0	N
38	カーネリアンフレーム ド花崗岩	500	2	0	0	0	0	0	0	N
39	赤煉瓦、平滑面	500	N	0	N	0	0	0	N	N
40	アスファルト、駐車場	150	N	N	N	0	0	0	N	1
41	南部マツ	500	1	0	0	N	0	1	0	N
C10	タソス白色大理石	---	N	1	3	2	N	1	3	N
C11	採石場タイル	---	N	4	2	4	4	2	2	N
C12	石工壁板	---	4	4	4	5	4	5	N	N
C13	砂岩	---	5	5	1	5	4	3	N	N
C14	シエラ白色花崗岩	---	5	5	2	5	5	5	2	N
C15	磁器タイル、加工済み	---	3	0	0	0	0	0	0	N
C16	磨いた石灰石	---	N	5	3	N	N	5	5	N
C17	スレート	---	N	5	4	5	5	5	0	N
C18	赤煉瓦、粗加工済み	---	4	N	N	N	N	N	N	N
C19	テラコッタ	---	4	5	1	5	5	5	5	N
C20	カーネリアンフレーム ド花崗岩	---	4	5	5	5	5	1	0	N
C21	赤煉瓦、平滑面	---	N	4	N	4	4	4	N	N
C22	アスファルト、駐車場	---	N	N	N	5	5	5	N	5
C23	南部マツ	---	4	4	3	N	5	4	5	N

表 8 のデータによれば、本発明のメーソンリー処理剤が、広範なメーソンリー

表面を保護するのに有用であり、そして木の保護にも有用であることがわかる。

#### 実施例 4 2 および比較例 C 2 4 ~ C 2 7

実施例 4 2 および比較例 C 2 4 ~ C 2 7 において、ポリマー 1 および様々な水ベースのポリマーフルオロケミカル発性エマルジョンを 3 w t % の水溶液としてセメントタイルに塗布し、乾燥・硬化させて、水浸透およびしみ抵抗性を評価した。Scotchgard™ 布保護剤 F C - 248 および F X - 1860 は、洗濯中に汚れた布からしみや汚れを取るための親水性ポリマーである。Scotchgard™ 布保護剤 F X - 327 布保護剤は、良好な長期発性を示す布用の疎水性の発油撥水剤である。比較例ポリマー C P 3 は、親水性ポリオキシエチレンアクリレートの代わりに *n* - ブチルアクリレートを含有している以外はポリマー P 1 の組成物と同一のポリマーである。前と同様に、スクラビング前後に試験を行い、その結果を表 9 において、スラッシュの前後にそれぞれ示してある。

表 9

		耐候性試験前後の試験結果								
Ex.	ポリマー	WAT	BFL	WIN	HBG	ATF	UMO	SSO	COF	TOT.
42	P1	1/1	1/1	3/2	0/1	1/2	1/2	0/0	1/1	8/10
C24	FC-248	3/4	2/4	3/4	1/2	2/3	0/3	2/3	4/4	17/31
C25	FX-1860	9/9	2/4	2/3	2/4	4/4	0/4	4/4	4/4	27/34
C26	FX-327	0/0	2/2	3/3	1/2	0/1	1/0	0/0	1/1	8/9
C27	CP3	3/9	0/1	1/2	0/0	2/4	0/1	0/2	1/3	7/22

表 9 のデータによれば、ポリマー P 1 が、F C - 248、F X - 1860 および比較ポリマー C P 3 より優れていることが分かる。P 1 は、F X - 327 に匹敵する性能を示しているが、F X - 327 とは異なり P 1 の水溶液は溶剤フリーである。

#### 実施例 4 3 および 4 4

実施例 4 3 および 4 4 について、17.8 c × 11.4 c m の綿布 2 片を、ポリマー 18 の 3 w t % 水溶液に完全に浸した。実施例 4 3 の布を 105℃ に保ったオーブン中で 48 時間乾燥した。実施例 4 4 の布は、室温で 48 時間放置して乾燥した。

3M 社（ミネソタ州、セントポール）の 3M 発油試験 III（1994 年 2 月）

を用いて、処理を施した試料の発油性を評価した。試験の際、処理を施した試料に、異なる表面張力の油類または油混合物の浸透を試みた。油および油混合物は、以下に対応する標準格付けである。

<u>発油格付け番号</u>	<u>油組成</u>
1	鉱油
1. 5	8 5 / 1 5 (vol.) 鉱油 / n-ヘキサデカン
2	6 5 / 3 5 (vol.) 鉱油 / n-ヘキサデカン
3	n-ヘキサデカン
4	n-テトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン

試験を実施する際、処理を施した試料を平らな水平面に置き、油または油混合物の小滴を5滴、試料表面の少なくとも2インチ離れた点にゆるやかに落とした。45°の角度で10秒間観察した後、5滴のうち4滴が球または半球として見える場合には、試料は、油または油

混合物についての試験に合格したものとみなされる。報告された発油格付けは、記載した試験に合格した処理を施した試料に最も浸透した油（上の表における最も高い数字の油）に対応している。

実施例43および44の処理を施した布試料について、3M社の床カバーの3M発水試験V(1994年2月)を用いて撥水性も評価した。この試験の際、処理を施した試料に、脱イオン水およびイソプロピルアルコール(IPA)の配合物の浸透を試みた。各配合物は、以下の標準格付け番号で示される。

<u>発水格付け番号</u>	<u>水 / IPA配合</u>
0	100%水
1	09 / 10 水 / IPA
2	80 / 20 水 / IPA
3	70 / 30 水 / IPA
4	60 / 40 水 / IPA



5	50 / 50	水 / IPA
6	40 / 60	水 / IPA
7	30 / 70	水 / IPA
8	20 / 80	水 / IPA
9	10 / 90	水 / IPA
10	100 %	IPA

この試験は、前述の発油性試験と同様にして行った。報告された撥水格付けは、この試験に合格した処理を施した試料の最も多いIPA-含有配合物に対応する。撥水および発油試験の結果を表10に示す。

表 10

実施例	撥油性	撥水性
43	5	5
44	4	4

#### 実施例 45

厚紙（概算約200～240 lb.基準）を、ポリマーP18で処理して、65℃のオーブンで15分間乾燥した。未処理の対象試料表面に油または水をつけると（そして同じくオーブンに入れると）、3秒ですぐに濡れて吸収された。処理を施した表面を試験すると、90分後でも水や油による表面の濡れや吸収は起こらなかった（濃いしみが生じなかった）ので、そこで試験を中断した。

本発明の様々な修正および変形は、本発明の範囲および技術思想から逸脱することなく、当業者に明白であり、本発明は、ここに規定した説明のための実施例に不当に制限されないものと解釈される。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 96/06313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C04B41/48 C04B41/49

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C04B C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 554 667 A (BAYER AG) 11 August 1993 see page 3, line 16 - line 25 see page 3, line 38 - page 4, line 48	1,5,6, 8-10
Y	---	2-4
Y	WO 92 06101 A (PROSOCO INC.) 16 April 1992 see claims 1,5,7,17,22	2-4
A	EP 0 195 714 A (ATOCHEM) 24 September 1986 see page 7, line 10 - line 13 see page 6, line 27 - line 34 see page 1, line 25 - page 4, line 20 ---	1,5,6, 8-10
	---	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*I\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 1996

Date of mailing of the international search report

29.10.1996

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tlx 31 651 epo nl  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/US 96/06313

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 01348 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 21 January 1993 see page 6, line 10 - page 7, line 35 see page 9, line 20 - page 10, line 34 see page 11, line 6 - line 17 ----	1,5,6, 8-10
A	US 5 274 159 A (M.J.PELLERITE ET AL.) 28 December 1993 cited in the application see column 2, line 40 - column 3, line 11; claims ----	1-10
A	EP 0 408 917 A (DAIKIN INDUSTRIES LTD) 23 January 1991 see page 2, line 54 - page 4, line 44 -----	1,5,8-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/US 96/06313

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-554667	11-08-93	DE-A- 4201603	29-07-93
		JP-A- 5279541	26-10-93
		US-A- 5387640	07-02-95
WO-A-9206101	16-04-92	US-A- 5112393	12-05-92
		AU-A- 7473491	28-04-92
		CA-A- 2039753	10-04-92
		EP-A- 0552149	28-07-93
EP-A-195714	24-09-86	FR-A- 2579211	26-09-86
		AU-B- 588024	07-09-89
		AU-A- 5488486	25-09-86
		CA-A- 1282544	02-04-91
		DE-A- 3661421	19-01-89
		JP-A- 61236806	22-10-86
WO-A-9301348	21-01-93	AU-B- 653629	06-10-94
		AU-A- 2299292	11-02-93
		DE-D- 69210608	13-06-96
		EP-A- 0593617	27-04-94
		JP-T- 6509146	13-10-94
		US-A- 5370919	06-12-94
US-A-5274159	28-12-93	AU-B- 663241	28-09-95
		AU-A- 5488794	25-08-94
		CA-A- 2113759	19-08-94
		EP-A- 0611771	24-08-94
		JP-A- 6296850	25-10-94
EP-A-408917	23-01-91	DE-D- 69003199	14-10-93
		DE-T- 69003199	07-04-94
		JP-A- 3103411	30-04-91
		US-A- 5143991	01-09-92

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 D 155/00		C 0 9 D 155/00	
C 0 9 K 3/18	1 0 3	C 0 9 K 3/18	1 0 3
// C 0 8 F 220/24		C 0 8 F 220/24	
290/06		290/06	

## 【要約の続き】

目に見えない水不溶性コーティングを形成する。従って、これらのポリマーで処理した基材は、雨および通常の天候で耐久性良く保護される。